

10/500002

Rec'd PCT/PTO 23 JUN 2004

PCT/JP02/13735

日 本 国 特 許 庁

26.12.02

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 03 MAR 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-393056

[ST.10/C]:

[JP2001-393056]

出 願 人

Applicant(s):

科学技術振興事業団  
独立行政法人物質・材料研究機構

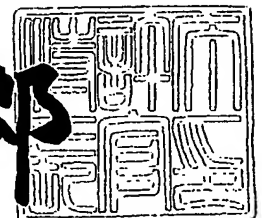
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月12日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3005868

【書類名】 特許願

【整理番号】 JST13-307

【提出日】 平成13年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00  
H01S 33/01

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区梅が丘4-216-203

    【氏名】 上山 智

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市名東区山の手2-104 宝マンション  
山の手508

    【氏名】 天野 浩

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区浄心1-1 38-805

    【氏名】 赤崎 勇

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市吾妻4-8-7

    【氏名】 大谷 茂樹

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府京都市左京区浄土寺真如町177-31

    【氏名】 須田 淳

【特許出願人】

    【識別番号】 396020800

    【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

    【識別番号】 301023238

    【氏名又は名称】 独立行政法人 物質・材料研究機構

    【代表者】 理事長 岸 輝雄

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 16,800円

【その他】 国等以外のすべての者の持ち分の割合 8 0 / 1 0 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 持ち分証明書 1

【提出物件の特記事項】 追って補充する。

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 I I I 族窒化物半導体基板およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 欠陥密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下の  $\text{ZrB}_2$  単結晶基板上に窒素原子との反応による  $\text{Zr-B-N}$  非晶質窒化層を実質的に生成せずに成長または堆積された  $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-x-y-z}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$ ) 単結晶からなる低温バッファ層と、該低温バッファ層上に成長された素子形成面全体の転位密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下の  $\text{B}_a\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{In}_{1-a-b-c}\text{N}$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $0 \leq 1-a-b-c \leq 1$ ) 単結晶からなる半導体層を有することを特徴とする I I I 族窒化物半導体基板。

【請求項 2】 請求項 1 記載の半導体基板上に形成されたことを特徴とする半導体光素子。

【請求項 3】 基板側に電極を形成したことを特徴とする請求項 2 記載の半導体光素子。

【請求項 4】 欠陥密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下の  $\text{ZrB}_2$  単結晶基板上に、 $\text{Zr-B-N}$  非晶質窒化層が実質的に生成されずに、 $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-x-y-z}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$ ) から成る低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成膜する第 1 段階工程と、引き続き  $\text{B}_a\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{In}_{1-a-b-c}\text{N}$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $0 \leq 1-a-b-c \leq 1$ ) からなる単結晶膜を該低温バッファ層上に直接成長させる第 2 段階工程のみによって素子形成面全体の転位密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下の  $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a-b}\text{In}_b\text{N}$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $0 \leq 1-a-b \leq 1$ ) からなる半導体層を形成させることを特徴とする請求項 1 記載の I I I 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 5】 第 1 段階工程終了後に該低温バッファ層が単結晶となっていることを特徴とする請求項 4 記載の I I I 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 6】 第 1 段階工程終了後に該低温バッファ層が多結晶または非晶質であり、第 2 段階工程終了後に該低温バッファ層が単結晶となっていることを

特徴とする請求項 4 記載の I I I 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 7】 低温バッファ層の厚みが 1 0 n m ~ 1 μ m であることを特徴とする請求項 4 ないし 6 のいずれかに記載の I I I 族窒化物半導体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光情報処理分野などへの応用が期待されている I I I 族窒化物半導体基板およびその製造方法、さらに、この基板上に形成された半導体光素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

I I I 族窒化物半導体は格子整合する高品質の基板がないことから、従来より格子不整合の大きい材料を基板とした、いわゆるヘテロエピタキシャル成長により結晶が作製されてきた。最も典型的な基板材料はサファイアである。

【 0 0 0 3 】

一般的な窒化物半導体の構成を図 5 に示す。サファイア基板 1 0 1 上に、G a N、あるいは A l N からなる低温堆積バッファ層 1 0 2 を介して G a N (または A l G a N) 層 1 0 3 が成長されている。この低温堆積バッファ層 1 0 2 は通常、2 0 0 ~ 9 0 0 ℃ の成膜温度で堆積され、非晶質、又は多結晶、あるいは両者が混在した構造を有している。低温バッファ層上に窒化物系化合物半導体層を成長させる段階では低温バッファ層も 9 0 0 ℃ 以上に加熱されるため一部が蒸発し低温バッファ層の再結晶化が始まり密度の高い結晶核が形成されるが、再結晶化によっても依然、多結晶である。

【 0 0 0 4 】

元々、サファイア基板 1 0 1 と G a N (または A l G a N) 層 1 0 3 との間には、約 1 6 % もの格子不整合があり、直接 G a N 層を成長すると、極めて品質の悪い結晶しか作製することができない。しかし、図 5 に示す低温堆積バッファ層 1 0 2 を挿入することによって、大きな格子不整合を緩和し、高品質の G a N (ま

たはAlGaIn層103が作製可能である。

#### 【0005】

窒化物半導体を用いた発光ダイオードや半導体レーザーの多くは、この高品質のGaIn(またはAlGaIn)層103をベースとして作製されている。しかし、上記のようにして作製された窒化物半導体結晶層においても $10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以上の高密度の貫通転位が含まれており、これが実用上の問題として残されている。

例えば、発光素子の場合、貫通転位は非発光中心として作用することが知られ、素子の発光効率を低下させている。さらに、素子の劣化は貫通転位により促進されるため、寿命に多大な悪影響を及ぼすことも知られている。また、受光素子の場合には、逆バイアス時のリーク電流、すなわち暗電流を増大させる原因となっており、高感度な光検出を阻害している。

#### 【0006】

このような問題に対応する手段として、低温バッファ層を昇温して単結晶化第1低温バッファ層としてこの上に第1単結晶GaIn膜を成長させ(この状態では $10^7 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の結晶欠陥が存在する)、さらに第2の低温バッファ層を形成し、さらに昇温して単結晶化第2低温バッファ層とし、この上に第2単結晶GaIn膜を成長させ、このように堆積-単結晶化薄膜と成長単結晶薄膜を交互に繰り返すことにより平均結晶欠陥密度を $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下にすることができると特開平11-162847号公報に開示されている。

#### 【0007】

近年、貫通転位密度を低減させる手段として、エピタキシャル横方向オーバーグロース(Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO)技術が用いられるようになった。図6は、ELO技術による低転位密度GaIn基板の構成を示している。サファイア基板201上に、GaIn、あるいはAlInからなる低温バッファ層202を介してGaIn層203が成長されている。GaIn層203表面に、例えば、 $\text{SiO}_2$ から成るマスク204が周期的に形成され、その上に再びGaInオーバーグロース層205が成長されている。GaInオーバーグロース層205は、マスク204のない部分、即ち、GaIn層203が露出した領域でのみ成長を開始し、しばらくすると、マスク204上を横方向に成長した結晶が、その上

を覆いつくす。そして、最終的に、図6に示すような、表面が平坦な膜となる。

#### 【0008】

以上のようなGa<sub>2</sub>Nオーバーグロス層205の成長の過程において、本来、成長方向に真上に貫通する転位206は、結晶合体部207を除いてストライプマスク204上にはほとんど存在しない。その結果、中央部を除いたストライプマスク204上のGa<sub>2</sub>Nオーバーグロス層205には、 $10^5 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 程度の極めて転位の少ない領域が形成される。この基板を用いて発光ダイオードや半導体レーザを作製すると、非発光再結合が少なく効率の高い、優れた特性が得られる。

#### 【0009】

また、低転位領域に作製した光検出器では、暗電流が数桁も低減できる。さらに、このELO技術を用いて、Ga<sub>2</sub>N基板も作製されている。作製方法は、原理的に、図6に示したELOと同様であるが、Ga<sub>2</sub>Nオーバーグロス層205の成長を、成長速度の速いハライド気相成長法を用いて数百 $\mu\text{m}$ 成長させ、その後基板をエッチングやレーザリフトオフ等の方法により除去したものである。

#### 【0010】

このようなELO技術に関しては、特開平11-103135号公報、特開平11-251253号公報、特開2001-60719号公報、特開2001-308464号公報などに開示されている。例えば、特開2001-308464号公報には、サファイヤ基板上に低温バッファ層を介して第1のAlGa<sub>2</sub>N層を形成し、さらにこの上に第1のAlGa<sub>2</sub>N層よりも低いAl組成の第2のAlGa<sub>2</sub>N層をマスクの開口部からファセット構造を形成させながら膜厚5 $\mu\text{m}$ 以上に成長させることによって素子形成面全体の平均結晶欠陥密度を $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下にすることができると開示されている。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

現在では、Ga<sub>2</sub>N基板において、部分的にはあるが $10^5 \text{ cm}^{-2}$ 台の低転位密度が実現されている。このGa<sub>2</sub>N基板を用いたエピタキシャル成長により格子整合の結晶成長が可能となるため、高品質の結晶や、高性能の半導体素子が実

現可能である。

#### 【 0 0 1 2 】

しかし、従来の低転位密度の  $GaN$  基板を用いた窒化物半導体結晶および半導体素子においても、さらに改善が必要と考えられる。第 1 には、低転位密度といっても  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  台の転位密度は、未だ高く、しかも、部分的に  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  台の高い転位密度の領域が存在すること、また、第 2 には、この基板の作製において、非常に工程が複雑でコストがかかることである。

#### 【 0 0 1 3 】

この問題を克服するために、異種基板材料である  $ZrB_2$  (二硼化ジルコニウム) が注目されている (H.Kinoshita, S.Ohtani, S.kamiyama, H.Amano, I.Akasaki, J.Suda and H.Matsunami, Japanese Journal of Applied Physics)。 $ZrB_2$  は窒化物半導体と同じ六方晶系の単位格子を持ち、室温で  $Al_{0.26}Ga_{0.74}N$  に格子整合可能な材料である。特開平 1 0 - 9 5 6 9 9 号公報には、フローティング法を用いて良質で大型な  $ZrB_2$  単結晶を育成する方法が開示されており、本発明においては、このような方法によって製造された  $ZrB_2$  単結晶を用いることができる。

#### 【 0 0 1 4 】

従来の問題である貫通転位は前述のように格子不整合に起因するため、この  $ZrB_2$  単結晶基板を用いれば転位フリーの高品質窒化物半導体を実現できる可能性を持っている。しかも、熱膨張係数が窒化物半導体に近く、導電率が高く、また、熱的にも非常に安定であること等、窒化物半導体のエピタキシャル成長用基板としての条件をほぼすべて備えている。近年、 $ZrB_2$  単結晶の大型バルク成長技術の確立が進んでおり、近い将来には安価で大口径の基板が入手可能となることも期待できる。

#### 【 0 0 1 5 】

しかしながら、実際に、窒化物半導体のエピタキシャル成長に  $ZrB_2$  単結晶基板を用いた場合、窒化物半導体のエピタキシャル結晶成長が困難となる問題点があることが分かった。本発明は、以上のような  $ZrB_2$  単結晶基板上に窒化物半導体をエピタキシャル成長する過程において生ずる問題に鑑みてなされたもの



で、 $ZrB_2$  単結晶基板の性質を最大限引き出し、素子形成面全体の転位密度が小さい高品質の窒化物単結晶半導体層を、最小限の少ない工程によって実現することを課題とする。

## 【0016】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 $ZrB_2$  単結晶基板を用いる場合の上記の問題点の原因を鋭意究明したところ、元々、 $ZrB_2$  単結晶基板の表面が清浄であっても、 $AlGa$ N系窒化物半導体を成膜する際に、成膜ガスの分解等によって生じた窒素原子の $ZrB_2$  単結晶基板表面への拡散、化学結合の結果、 $AlGa$ N系低温バッファ層の成膜開始前に $Zr-B-N$ 非晶質窒化層が形成され、このような非晶質窒化層が形成されると、 $AlGa$ N系窒化物半導体がほとんど成長しないか、あるいは島状成長してしまい、成長層の表面平坦性が悪化するとともに、島と島の融合部で多数の欠陥が生じてしまい、その結果、 $AlGa$ N系単結晶が成長困難となることを見いだした。

## 【0017】

図4に、このような $Zr-B-N$ 非晶質窒化層が形成された $AlGa$ N系半導体層の断面の透過型電子顕微鏡像を示す。平坦な膜は得られず、写真のように六角柱状の微結晶ドメインが形成され、素子形成面全体の転位密度は測定不能なほどに増加し、デバイス作成には到底利用できないものとなる。

## 【0018】

さらに、本発明者らは、どのような温度条件でも $Zr-B-N$ 非晶質窒化層が形成されるのではなく、低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基板温度条件を満たす温度であって、ある温度以下とすることにより $ZrB_2$  単結晶基板表面が、 $AlGa$ N系低温バッファ層の成膜前および成膜中に原料の供給によっても窒化されず、引き続き $AlGa$ N系単結晶膜のエピタキシャル成長を行うことにより、低転位密度で高品質の $AlGa$ N系半導体基板を製造することが可能となることを見いだした。

## 【0019】

すなわち、本発明は、欠陥密度が $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下の $ZrB_2$  単結晶基板上

に窒素原子との反応による  $Zr-B-N$  非晶質窒化層を実質的に生成せずに成長または堆積された  $B_x Al_y Ga_z In_{1-x-y-z} N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$ ) 単結晶からなる低温バッファ層と、該低温バッファ層上に成長された素子形成面全体の転位密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下の  $B_a Al_b Ga_c In_{1-a-b-c} N$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $0 \leq 1-a-b-c \leq 1$ ) 単結晶からなる半導体層を有することを特徴とする III 族窒化物半導体基板である。

## 【0020】

ここで、上記の「実質的に生成せず」というのは、全てのエピタキシャル成長において、完全に界面の非晶質層を防ぐことは困難であり、 $Zr-B-N$  非晶質窒化層が数原子層と非常に薄く、非晶質窒化層下の原子配列によるポテンシャルエネルギーが表面に伝わり良質なエピタキシャル成長の妨げとならない程度であれば含まないのと同じことを意味するということである。なお、一般的には、単結晶となって堆積するものを特に「成長」と呼び、多結晶や非晶質層の場合は「堆積」と呼ぶが、本明細書においてもこれらの用語はこのような意味で使用する。

## 【0021】

また、本発明は、上記の半導体基板上に形成されたことを特徴とする半導体光素子である。

また、本発明は、基板側に電極を形成したことを特徴とする上記の半導体光素子である。 $ZrB_2$  単結晶基板は導電性に優れるため、基板側に電極を形成でき、光素子などの作製が容易となる。

## 【0022】

さらに、本発明は、欠陥密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下の  $ZrB_2$  単結晶基板上に、 $Zr-B-N$  非晶質窒化層が実質的に生成されずに、 $B_x Al_y Ga_z In_{1-x-y-z} N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$ ) から成る低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成膜する第1段階工程と、引き続き  $B_a Al_b Ga_c In_{1-a-b-c} N$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $0 \leq 1-a-b-c \leq 1$ ) からなる単

結晶膜を該低温バッファ層上に直接成長させる第 2 段階工程のみによって素子形成面全体の転位密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下の  $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a-b}\text{In}_b\text{N}$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $0 \leq 1-a-b \leq 1$ ) からなる半導体層を形成させることを特徴とする上記の III 族窒化物半導体基板の製造方法である。

## 【0023】

また、本発明は、第 1 段階工程終了後に該低温バッファ層が単結晶となっていることを特徴とする上記の III 族窒化物半導体基板の製造方法である。

また、本発明は、第 1 段階工程終了後に該低温バッファ層が多結晶または非晶質であり、第 2 段階工程終了後に該低温バッファ層が単結晶となっていることを特徴とする上記の III 族窒化物半導体基板の製造方法である。

また、本発明は、低温バッファ層の厚みが  $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$  であることを特徴とする上記の III 族窒化物半導体基板の製造方法である。

## 【0024】

一般に、基板に成長させた単結晶の転位密度はエピタキシャル成長の原理により基板の欠陥密度以下にはならない。逆に上限は成長条件により変わる。本発明の方法によれば、 $\text{ZrB}_2$  単結晶基板の欠陥密度と同等または数十倍以下の転位密度の  $\text{AlGaIn}$  系結晶を得ることができる。現状の  $\text{ZrB}_2$  単結晶基板には結晶欠陥が存在し、その上に窒化物を理想的にエピタキシャル成長させても基板の欠陥密度を下回ることはないが、 $\text{ZrB}_2$  単結晶基板の欠陥がさらに減少し高品質化が進めば、原理的には無転位の窒化物結晶が得られることになる。

## 【0025】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。図 1 に、本発明の実施の形態を示す窒化物半導体層の構造の概念図を示す。また、図 2 にその製造方法に関わる基板温度、ガス供給のタイムチャートを示す。

## 【0026】

$\text{ZrB}_2$  単結晶基板としては、フローティングゾーン法により作成したバルク結晶を切り出して鏡面研磨して使用することができる。この  $\text{ZrB}_2$  単結晶基板は六方晶系の  $\text{AlB}_2$  構造の原子配列を有し、格子定数  $a$  は実測で、約  $3.17$

Aであり、窒化物結晶に格子整合が可能である。また、熱膨張係数については  $5.9 \times 10^{-6} / \text{K}$  であり、窒化物結晶にほぼ整合している。

## 【0027】

$\text{ZrB}_2$  単結晶では転位だけではなく、組成の異なる微粒子結晶の混入による欠陥が混在し、それがウエハ面内に多く分布し、その欠陥密度は  $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$  程度である。この  $\text{ZrB}_2$  単結晶基板の欠陥密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  を超えるようになると、 $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-x-y-z}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$ ) から成る低温バッファ層（以下、適宜「 $\text{BAlGaInN}$ 低温バッファ層」という）を成長させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成長させても  $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a-b}\text{In}_b\text{N}$  ( $0 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $0 \leq 1-a-b \leq 1$ ) からなる半導体層（以下、適宜「 $\text{BAlGaInN}$ 半導体層」という）の素子形成面全体の平均結晶欠陥密度を  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下とすることは困難である。

## 【0028】

なお、平均結晶欠陥密度とは、素子形成面全体について測定した結晶欠陥密度の平均値である。結晶欠陥とは種々のモードの転位その他の欠陥を含むものである。この結晶欠陥密度の測定は、表面を化学溶液によってエッチングし、形成された窪み（エッチピット）の密度を光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用いて計数することによって求められる。

## 【0029】

上記の  $\text{ZrB}_2$  単結晶基板を用いて、成膜ガスの分解等によって生じた窒素原子の  $\text{ZrB}_2$  単結晶基板表面への拡散、化学結合の結果、 $\text{Zr-B-N}$  非晶質窒化層が実質的に生成せずに、 $\text{BAlGaInN}$  低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成膜させ、引き続き  $\text{BAlGaInN}$  単結晶膜を成長させる。

## 【0030】

$\text{BAlGaInN}$  低温バッファ層および  $\text{BAlGaInN}$  単結晶膜の組成は、Bのモル分率0%、かつAlNモル分率26%付近が最も格子整合に近いが、全ての組成に亘って素子形成面全体の低転位密度化に有効である。また、 $\text{BAlG}$

a I n N 低温バッファ層および B A l G a I n N 単結晶膜は I n を多く含む混晶系の場合、電氣的に低抵抗である等の利点を有している。

## 【 0 0 3 1 】

Z r B<sub>2</sub> 単結晶基板上に最初に B A l G a I n N 低温バッファ層が成長または堆積されるとき基板温度が上記の要件を満たしていれば、成膜方法は、有機金属化合物気相成長法、分子線エピタキシー法、ハライド気相成長法等いずれの結晶成長法を用いても同様の効果が得られる。例えば、有機金属化合物気相成長法の場合は、基板温度は 7 5 0 °C 以下が好ましい。基板温度を 8 0 0 °C とすると、B A l G a I n N 単結晶膜の結晶の劣化が始まり、9 0 0 °C 以上では結晶が堆積しなくなる。分子線エピタキシー法の場合は、基板温度が 8 0 0 °C を超えると同様に膜の平坦性が悪化するが、有機金属化合物気相成長法よりはややよい状態である。

## 【 0 0 3 2 】

基板温度の下限はそれぞれの成長法で B A l G a I n N 低温バッファ層が形成される温度であれば、特に限定されない。例えば、原料の熱分解を伴う有機金属気相成長法では 4 0 0 °C 前後、また、単体元素を直接供給する分子線エピタキシーのような方法では 2 0 0 °C 前後となる。

## 【 0 0 3 3 】

B A l G a I n N 低温バッファ層の成膜時の基板温度が上記の基板温度条件を超えると、アンモニアが分解した窒素原子と Z r B<sub>2</sub> 単結晶基板の表面との反応により、Z r B<sub>2</sub> 単結晶基板の表面が窒化され、Z r - B - N 非晶質窒化層が形成される。該非晶質窒化層は Z r B<sub>2</sub> 単結晶基板の原子配列を持たず、しかも、引き続き B A l G a I n N 単結晶膜の成長時に供給される G a や A l 等の構成元素との結合を作るための結合手が極めて少ない。したがって、ほぼ結晶成長不能となる。

## 【 0 0 3 4 】

前述のような特定の基板温度以上で Z r - B - N 非晶質窒化層が形成される理由は以下のように考えられる。窒素原子が Z r B<sub>2</sub> 単結晶基板の表面の Z r または B との化学結合を作るためには、表面ポテンシャル（窒素原子が表面に近づく

のを妨げるポテンシャルエネルギー)を超えて、ZrまたはB原子に接近する必要がある。したがって、表面ポテンシャル以上のエネルギーを窒素原子に持たせないとZrB<sub>2</sub>単結晶基板表面は窒化されない。そのエネルギーはZrB<sub>2</sub>単結晶基板表面からの熱輻射により窒素原子に与えられるため、基板温度がある温度以上ではZrB<sub>2</sub>単結晶基板の窒化が始まることになる。

## 【0035】

従来のサファイア基板上では、低温バッファ層が核形成層として作用し格子不整合を緩和するのに対して、本発明のBAlGaInN低温バッファ層はZrB<sub>2</sub>単結晶基板表面の窒化を抑制する機能を利用している。したがって、機構としては、従来の成長方法とは全く異なるものである。このため、低温バッファ層の成長温度範囲も異なる。

## 【0036】

さらに、構成上の違いとしては、従来のサファイア基板上の低温バッファ層は、膜厚が10nmから50nmに精密に設定しなければならなかったが、本発明においては、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板表面のZr-B-N非晶質窒化層の形成を抑制するためにはBAlGaInN低温バッファ層は少なくとも10nmあればよい。BAlGaInN低温バッファ層の厚みが1μmより大きくなると、昇温中にBAlGaInN低温バッファ層を単結晶化させるための時間が長く必要となり実用的な結晶成長方法とは言えなくなる。よって、BAlGaInN低温バッファ層の膜厚の自由度は大きく、10nmから1μmまで使用可能である。実用的には20nm～200nm程度がより好ましい。

## 【0037】

BAlGaInN低温バッファ層を形成した後、引き続きその上に直接BAlGaIn単結晶膜を成長させる。BAlGaIn単結晶膜の成長温度は、BAlGaInN低温バッファ層を600℃より低い温度で成長させた場合は、構成元素のZrB<sub>2</sub>単結晶基板表面でのマイグレーション(移動)を促し、良好な単結晶を作成するために昇温し、600℃以上、好ましくは800℃以上の温度とすることが望ましい。BAlGaInN低温バッファ層を600℃より低い温度で成長させても、BAlGaIn単結晶膜の成長温度への昇温中にBAlGaIn

N低温バッファ層は単結晶化し品質が向上することから品質の問題は回避することができる。

【0038】

【実施例】

実施例1

まず、窒化物半導体用基板である(0001)  $ZrB_2$  単結晶基板1を有機金属化合物気相成長装置に導入した。 $ZrB_2$  単結晶基板は、物質・材料研究機構でフローティング法で作成したバルク結晶を厚さ約0.3mmに切り出し、表面を鏡面研磨した単結晶  $ZrB_2$  単結晶基板を用いた。

【0039】

次に、基板温度を1100℃まで上昇させ、10分間保持した。このとき、水素を含むガスを導入することにより、 $ZrB_2$  単結晶基板表面の酸化層を除去した。引き続き、基板温度を600℃に降下させ、反応管内にトリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルガリウム(TMG)、およびアンモニアを導入することにより、TMA、TMG、アンモニアの流量を各々5sccm, 5sccm, 1slmとし、約2分間の成長で膜厚50nmのAlGaN低温バッファ層2を  $ZrB_2$  単結晶基板1上に成長させた。

【0040】

さらに、再び昇温し、基板温度を約1000℃とし、TMA、TMG、アンモニアの流量を各々10sccm, 10sccm, 1slmとし、約30分間の成長で膜厚2μmのAlGaN単結晶膜3を低温バッファ層2上に成長させた。

【0041】

このようにして作製した  $ZrB_2$  単結晶基板1上のAlGaN単結晶膜3の断面の透過型電子顕微鏡像を図3に示す。図3中で、表面まで貫通する転位は1本程度であり、素子形成面全体の転位密度は、ほぼ、 $ZrB_2$  単結晶基板1の欠陥密度に相当する  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  程度であった。 $ZrB_2$  単結晶基板1とAlGaN低温バッファ層2およびAlGaN単結晶膜3との界面からの転位の発生はほとんど見られなかった。

【0042】

## 【発明の効果】

本発明の半導体基板は、従来の単結晶GaN基板等では実現できなかった、III族窒化物半導体基板の素子形成面全体にわたっての低転位密度化が、最小限の少ない工程によって可能である。したがって、本発明の半導体基板は、広い面積での低転位密度化が不可欠な、発光ダイオードや、フォトダイオードなどの受光素子に対して、極めて有用となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の低転位密度のIII族窒化物半導体基板の構造を示す概念図である。

## 【図2】

本発明の低転位密度のIII族窒化物半導体基板の作製方法における基板温度、ガス供給のタイムチャート図である。

## 【図3】

実施例1によって製造した低転位密度のIII族窒化物半導体基板の断面を示す図面代用の透過電子顕微鏡写真である。

## 【図4】

ZrB<sub>2</sub>単結晶基板にZr-B-N非晶質窒化層が形成されたIII族窒化物半導体基板の断面を示す図面代用の透過電子顕微鏡写真である。

## 【図5】

従来のIII族窒化物半導体基板の構造を示す概念図である。

## 【図6】

従来のエピタキシャル横方向オーバーグロース（ELO）技術による低転位密度GaN基板の構成を示す概念図である。

## 【符号の説明】

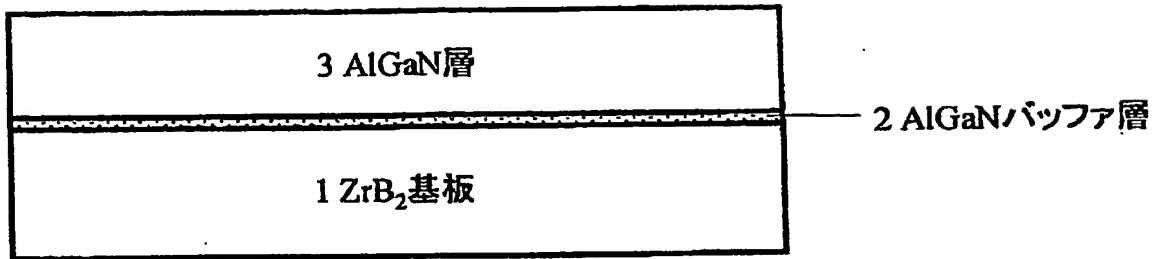
1. ZrB<sub>2</sub>単結晶基板
2. AlGaN低温バッファ層
3. AlGaN単結晶膜
101. サファイア基板
102. 低温バッファ層



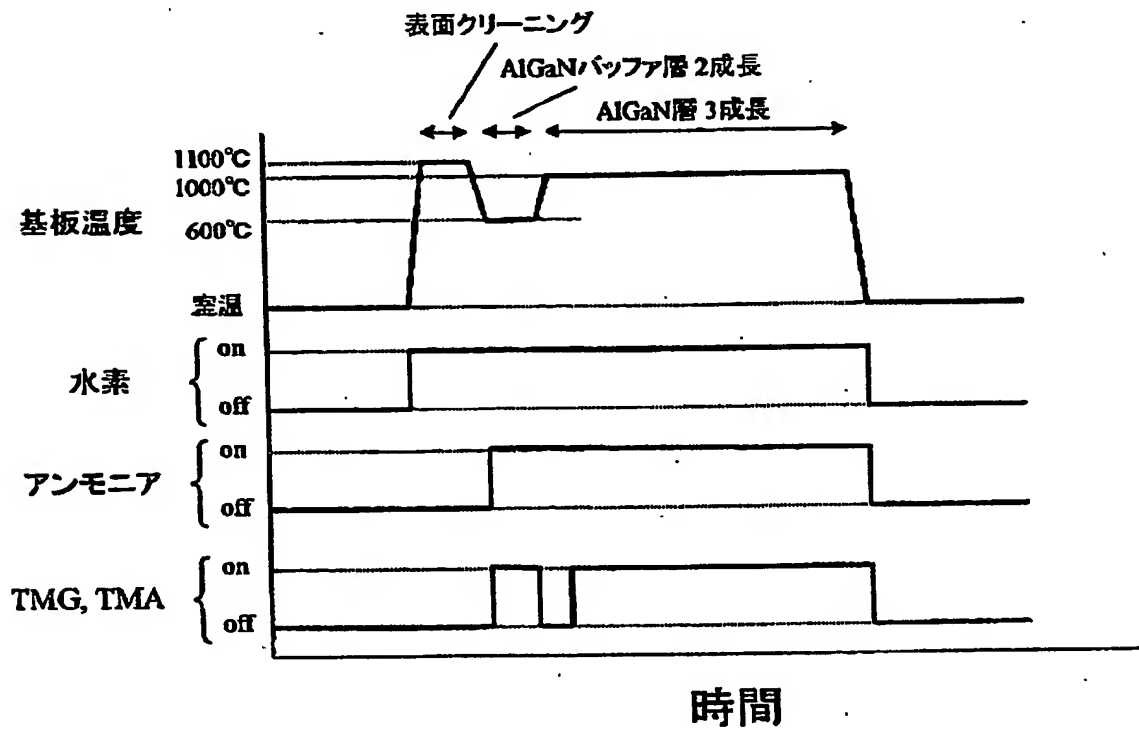
- 1 0 3 . A l G a N 単結晶膜
- 2 0 1 . サファイア基板
- 2 0 2 . 低温バッファ層
- 2 0 3 . G a N 層
- 2 0 4 . マスク
- 2 0 5 . G a N オーバーグロース層
- 2 0 6 . 転位
- 2 0 7 . 結晶合体部

【書類名】 図面

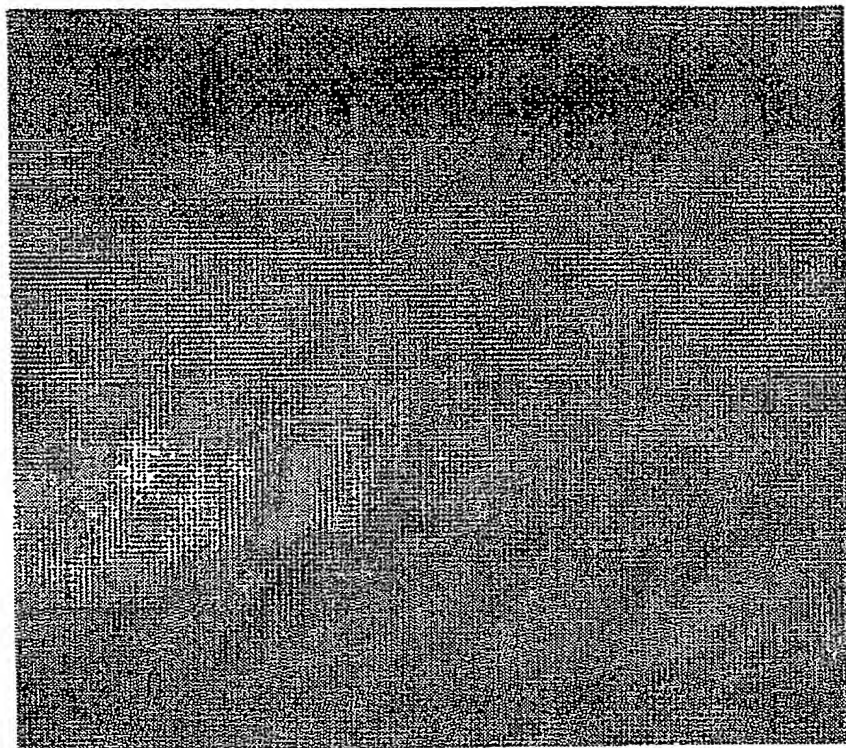
【図 1】



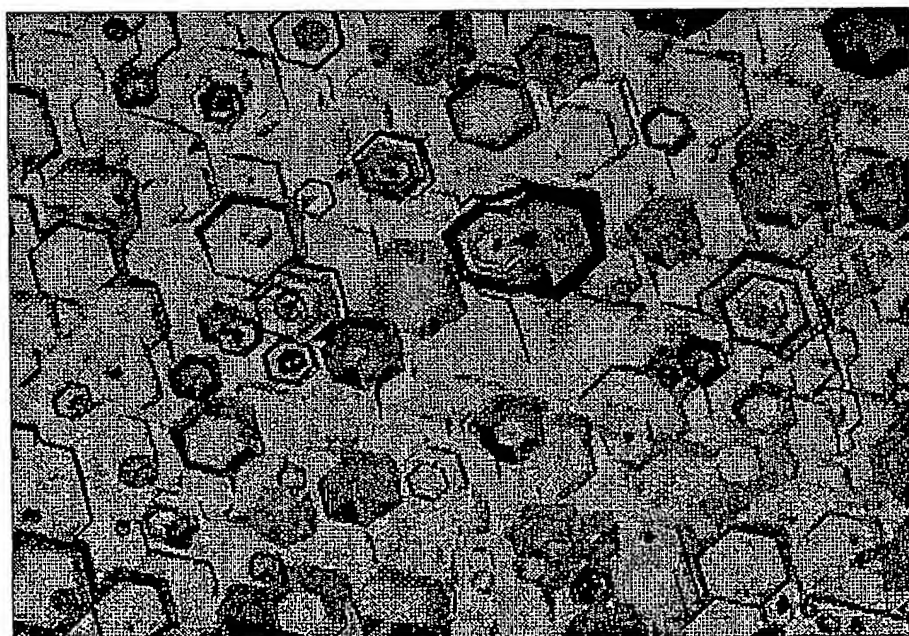
【図 2】



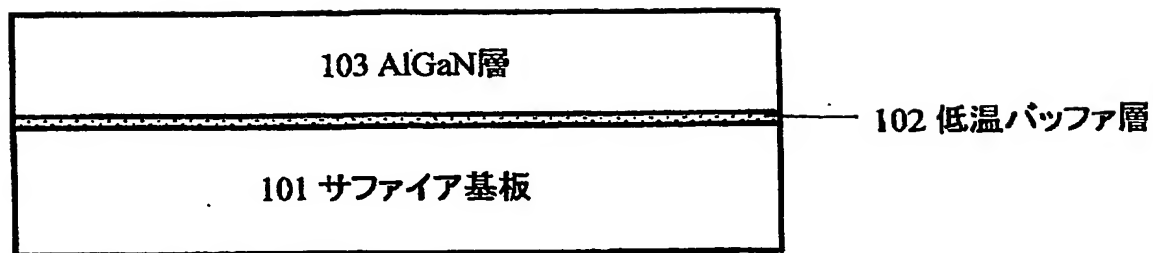
【図 3】



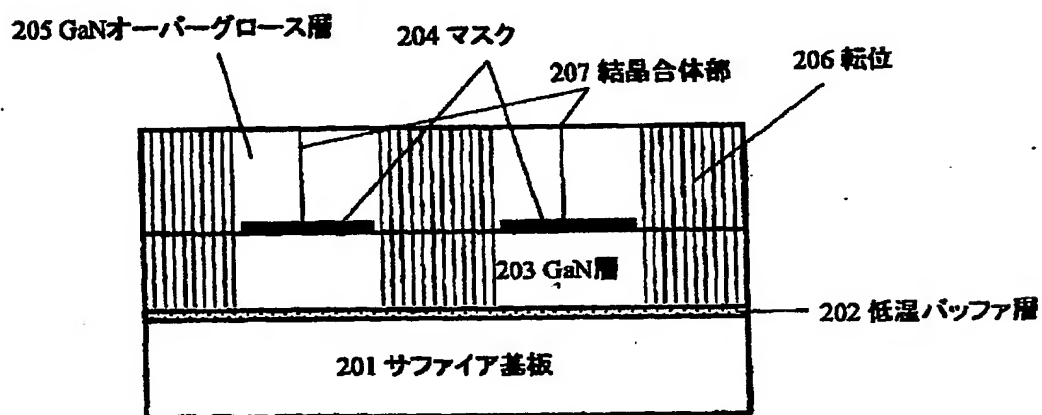
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 III族窒化物半導体の格子整合基板として有望な $ZrB_2$ 基板の性質を最大限引き出し、素子形成面全体の転位密度が小さい高品質のAlGaIn半導体層を最小限の少ない工程によって実現すること。

【解決手段】 欠陥密度が $10^7\text{ cm}^{-2}$ 以下の $ZrB_2$ 単結晶基板上に、Zr-B-N非晶質窒化層が実質的に生成されずに、AlGaIn系低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成膜する第1段階工程と、引き続きAlGaIn系単結晶膜を該低温バッファ層上に直接成長させる第2段階工程のみによって素子形成面全体の転位密度が $10^7\text{ cm}^{-2}$ 以下のAlGaIn系半導体層を形成させる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301023238]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
氏 名 独立行政法人物質・材料研究機構